



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Atsushi FUNAKI, et al.

GAU: 3676

SERIAL NO: 10/617,663

EXAMINER:

FILED: July 14, 2003

FOR: MULTI-LAYER HOSE

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:


<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2003-095570	March 31, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Roland E. Martin
Registration No. 48,082

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 5 5 7 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 9 5 5 7 0]

出 願 人 旭硝子株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 4 4 1 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 20030041

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B32B 1/08

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

 【氏名】 船木 篤

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

 【氏名】 鷺見 直子

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

 【氏名】 西 栄一

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

 【氏名】 磯部 典之

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

 【氏名】 西岡 群晴

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

 【氏名】 中村 孝治

【特許出願人】

 【識別番号】 000000044

 【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】**【識別番号】** 100085947**【弁理士】****【氏名又は名称】** 小池 信夫**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 065940**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層ホース

【特許請求の範囲】

【請求項1】 含フッ素共重合体からなる内層（I）とポリアミド系樹脂からなる外層（II）の積層構造を含む積層ホースであって、
上記内層（I）を構成する含フッ素共重合体は、

テトラフルオロエチレンに基づく重合単位（a）、エチレンに基づく重合単位（b）及び無水イタコン酸及び／又は無水シトラコン酸に基づく重合単位（c）を含有し、その（a）／（b）がモル比で20／80～80／20、（c）／（（a）＋（b））がモル比で1／10000～5／100、かつ、その容量流速が1～1000 mm³／秒である含フッ素共重合体であり、

上記外層（II）を構成するポリアミド系樹脂は、

（末端アミノ基濃度）／（末端カルボキシル基濃度）＞1の条件を満たすポリアミドー11及び／又はポリアミドー12であることを特徴とする積層ホース。

【請求項2】 内層（I）を構成する前記含フッ素共重合体が、

テトラフルオロエチレンに基づく重合単位（a）、エチレンに基づく重合単位（b）及び無水イタコン酸及び／又は無水シトラコン酸に基づく重合単位（c）を含有し、その（a）／（b）がモル比で20／80～80／20、（c）／（（a）＋（b））がモル比で1／10000～5／100、かつ、その容量流速が1～1000 mm³／秒である含フッ素共重合体と、

前記含フッ素共重合体以外のエチレンーテトラフルオロエチレン系共重合体との1／99～80／20の質量比の組成物からなることを特徴とする請求項1に記載の積層ホース。

【請求項3】 前記含フッ素共重合体が、さらに、その他のモノマーに基づく重合単位（d）を含有し、当該その他のモノマーが $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ で表される化合物（ここで、X及びYは、それぞれ独立に水素原子又はフッ素原子であり、 $n=2\sim4$ である。）であり、当該その他のモノマーに基づく重合単位（d）の含有量が、上記含フッ素共重合体中の全重合単位に対し0.1～10モル％であることを特徴とする請求項1又は2に記載の積層ホース。

【請求項 4】 前記エチレンーテトラフルオロエチレン系共重合体が、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位 (a)、エチレンに基づく重合単位 (b) 及びその他のモノマーに基づく重合単位 (d) からなり、(a) / (b) がモル比で 50 / 50 ~ 70 / 30 であり、その他のモノマーが $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ で表される化合物 (ここで、X 及び Y は、それぞれ独立に水素原子又はフッ素原子であり、 $n=2\sim 4$ である。) であり、当該その他のモノマーに基づく重合単位 (d) の含有量が、当該エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体中の全重合単位に対して、0.1 ~ 10 モル%であることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の積層ホース。

【請求項 5】 外層 (I I) を構成するポリアミド系樹脂が、重合時にジアミン成分を添加することにより製造された、(末端アミノ基濃度) / (末端カルボキシル基濃度) > 1 の条件を満たすポリアミドー 11 及び / 又はポリアミドー 12 であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の積層ホース。

【請求項 6】 重合時に添加するジアミン成分が、脂肪族ジアミン及び脂環式ジアミンからなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 5 に記載の積層ホース。

【請求項 7】 外層 (I I) を構成するポリアミド系樹脂が、ポリアミドー 11 及び / 又はポリアミドー 12 と可塑剤及び / 又は衝撃改良材とを含むポリアミドー 11 及び / 又はポリアミドー 12 樹脂組成物からなることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の積層ホース。

【請求項 8】 内層 (I) を構成する含フッ素共重合体の表面抵抗が、 $10^6 \Omega/\text{square}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の積層ホース。

【請求項 9】 前記含フッ素共重合体が、積層ホースの最内層を構成し、かつ、導電性付与フィラーを含有し、当該導電性付与フィラーの含有量が、前記含フッ素共重合体の 100 質量部に対して 1 ~ 30 質量部であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の積層ホース。

【請求項 10】 当該積層ホースが、共押出により成形されてなることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の積層ホース。

【請求項 11】 燃料用ホースとして使用されることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の積層ホース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、層間の接着強度及び燃料バリア性に優れ、かつ、長期に亘って優れた層間接着強度の燃料耐性を示す積層ホースに関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車配管用ホースにおいては、古くは道路の凍結防止剤による発錆の問題や、また、近年地球温暖化防止上の喫緊の課題である省エネルギーの要請を受けて、その主要素材としては、金属から、防錆性に優れ軽量の樹脂への代替が進みつつある。配管用ホースに使用される樹脂としては、通常は、ポリアミド系樹脂、飽和ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂等が挙げられるが、これらを使用した単層ホースの場合、耐熱性、耐薬品性などが不十分なことから、適用可能な範囲が限定されていた。

【0003】

一方、フッ素系樹脂は、耐熱性、耐薬品性、耐候性、非粘着性、低摩擦性及び低誘電特性等に優れているため、幅広い分野で用いられており、特に、高温環境等の過酷な条件にさらされる自動車のエンジンルーム内で使用される自動車配管用ホース等としての積層ホースは、とりわけ重要な用途として挙げられる。

【0004】

自動車配管用ホースは、エタノールやメタノール等のアルコールや芳香族化合物を含むガソリン燃料が移送されるホースである。近年、環境保護の観点から、当該自動車配管用ホースからの大気汚染物質であるガソリン燃料透過に関する規制は、一段と厳しくなりつつある。かかる厳しい規制に対しては、従来から好ましく常用されているポリアミド系樹脂、特に、強度、靱性、耐薬品性、柔軟性に優れたポリアミドー 11 及び／又はポリアミドー 12 を単独（単層）で使用したホースは、上記記載のガソリン燃料に対するバリア性（以下、「燃料バリア性」

と称する。)が充分ではない。

【0005】

これらに対する対策として、2層構造等の積層ホースが提案されている。とりわけ燃料に直接接する内層には、燃料中に存在するエタノールやメタノール等の腐食性溶剤に対する耐薬品性及びこれらに対するバリア性に優れる樹脂を使用することが求められている。この点、内層材料としては、耐熱性、耐薬品性、燃料バリア性、更にはガスバリア性に優れるフッ素系樹脂が最も好ましいものの一つと考えられる。

【0006】

また、フッ素系樹脂の積層ホース内を液体燃料が通過する際に静電気が発生し帯電する場合には、フッ素系樹脂に導電性を付与する等の方法で発生する静電気を放電させることが必要となる。

【0007】

一方、積層ホースの外層には、通常比較的耐久性があるポリアミドー6、ポリアミドー11、及びポリアミドー12等のポリアミド系樹脂が使用されることが多い。

【0008】

こうした積層ホースにおいては、加工中や使用中に、層間剥離が生じないように、強固な層間接着強度が必要である。接着強度を高める手段としては、予めフッ素系樹脂ホースを成形しておき、表面処理を行った後にポリアミド系樹脂を被覆する方法（例えば、特許文献1を参照。）や、接着性樹脂を用いる共押出成形法（例えば、特許文献2を参照。）等が挙げられる。特に接着性樹脂を用いる共押出成形法は、表面処理工程が不要なため、低コストな方法と言える。

【0009】

従来、フッ素系樹脂からなる内層とポリアミド系樹脂からなる外層との積層構造を含む積層ホースを製造しようとする、次のような問題があった。すなわち、フッ素系樹脂は本来接着性に乏しく、フッ素系樹脂製ホースやフィルム等を直接外層のポリアミド系樹脂からなる基材により被覆しても、十分な接着強度は得られない。また、ある程度の接着強度が得られる場合でも、ポリアミド系樹脂の

種類により接着強度がばらつきやすく、接着強度が実用的に不十分であることが多かった。

【0010】

このように、内層のフッ素系樹脂と外層のポリアミド系樹脂との直接接着が困難なことから、両層の間に、フッ素系樹脂とポリアミド系樹脂の双方に対して接着性能を有する接着性樹脂層を介在させる試みが盛んに行われている。

【0011】

かかる層間に介在させる接着性樹脂として、例えばポリアミド系樹脂とフッ素系樹脂の混合物（ブレンド）（例えば、特許文献3等を参照。）、接着性フッ素系樹脂（例えば、特許文献4等を参照。）、接着性ポリアミド系樹脂（例えば、特許文献5等を参照。）等の提案がなされている。

【0012】

しかしながら、これらの接着性樹脂層を介在させた積層ホースにおいても、フッ素系樹脂層とポリアミド系樹脂層間の接着強度がなお充分ではない。

【0013】

また、接着性ポリアミド樹脂からなる層と、これに対して接着性のエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体からなる層との積層構造を採用して燃料用ホースとすることが本発明者らにより提案されている（特許文献6を参照。）。

【0014】

この燃料用ホースは、基本的に層間の接着強度は非常に優れるが、使用する接着性のエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体を製造するには、重合工程とグラフト工程の二工程を行う必要があった。また、長時間燃料に接触・浸漬した場合、層間の接着強度の耐久性（以下、「燃料耐性」と称する。）が必ずしも充分でない場合があった。

【0015】

【特許文献1】

米国特許第5554425号明細書

【特許文献2】

特開平7-173446号公報

【特許文献 3】

特開平 7-53823 号公報

【特許文献 4】

WO 98/55557 号公報

【特許文献 5】

特開平 9-194815 号公報

【特許文献 6】

特開 2002-357285 号公報

【0016】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、前述の問題点を解決しようとするものであり、ポリアミド系樹脂からなる外層と、フッ素系樹脂、特にエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体からなる内層を含む積層ホースにおいて、層間、とりわけ内層と外層間の接着強度が高く、かつ、長期に亘って優れた層間接着強度の燃料耐性を示す積層ホースを提供することである。

【0017】**【課題を解決するための手段】**

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の酸無水物を共重合させたエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体と、特定の末端基濃度条件を満たすポリアミド系樹脂を積層することにより、この両層が極めて強固に接着した 2 層以上の積層構造を含む積層ホースが得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0018】

すなわち、本発明に従えば、次の積層ホースが提供される。

[1] 含フッ素共重合体からなる内層 (I) とポリアミド系樹脂からなる外層 (II) の積層構造を含む積層ホースであって、

【0019】

上記内層 (I) を構成する含フッ素共重合体は、

テトラフルオロエチレンに基づく重合単位 (a)、エチレンに基づく重合単位

(b) 及び無水イタコン酸及び／又は無水シトラコン酸に基づく重合単位 (c) を含有し、その (a) / (b) がモル比で 20/80～80/20、(c) / ((a) + (b)) がモル比で 1/10000～5/100、かつ、その容量流速が $1 \sim 1000 \text{ mm}^3/\text{秒}$ である含フッ素共重合体であり、

【0020】

上記外層 (II) を構成するポリアミド系樹脂は、

(末端アミノ基濃度) / (末端カルボキシル基濃度) > 1 の条件を満たすポリアミド-11 及び／又はポリアミド-12であることを特徴とする積層ホース。

【0021】

[2] 前記内層 (I) を構成する含フッ素共重合体が、

テトラフルオロエチレンに基づく重合単位 (a)、エチレンに基づく重合単位 (b) 及び無水イタコン酸及び／又は無水シトラコン酸に基づく重合単位 (c) を含有し、その (a) / (b) がモル比で 20/80～80/20、(c) / ((a) + (b)) がモル比で 1/10000～5/100、かつ、その容量流速が $1 \sim 1000 \text{ mm}^3/\text{秒}$ である含フッ素共重合体と、

【0022】

前記含フッ素系共重合体以外のエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体との 1/99～80/20 の質量比の組成物からなることを特徴とする [1] 項に記載の積層ホース。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施の形態を詳細に説明する。

本発明の積層ホースにおいて、内層 (I) を構成する含フッ素共重合体は、基本的にエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体 (以下、「ETFE」と称することがある。) であり、これに無水イタコン酸及び／又は無水シトラコン酸を共重合したものである。

【0024】

本発明においては、テトラフルオロエチレン (以下、「TFE」と称することがある。) に基づく重合単位 (a) と、エチレン (以下、「E」と称することが

ある。)に基づく重合単位 (b) のモル比は、 $20/80 \sim 80/20$ であり、好ましくは $50/50 \sim 70/30$ である。

【0025】

(a) / (b) のモル比が小さすぎると、当該含フッ素共重合体の耐熱性、耐候性、耐薬品性、ガスバリア性、燃料バリア性、燃料耐性等が低下し、一方、モル比が大きすぎると、機械的強度、熔融成形性等が低下する。モル比がこの範囲にあると、含フッ素共重合体が耐熱性、耐候性、耐薬品性、燃料バリア性、ガスバリア性、機械的強度、熔融成形性等に優れたものとなる。

【0026】

また、無水イタコン酸及び／又は無水シトラコン酸に基づく重合単位 (c) は、(c) / ((a) + (b)) がモル比で $1/10000 \sim 5/100$ であり、好ましくは $5/10000 \sim 3/100$ であり、より好ましくは $7/10000 \sim 1/100$ であり、最も好ましくは $1/1000 \sim 1/100$ である。

【0027】

当該モル比が小さすぎると、ポリアミド系樹脂との接着性が低下し、大きすぎると、燃料バリア性が低下する。従って、モル比がこの範囲にあると含フッ素共重合体の接着性及び燃料バリア性が満足しうるものとなる。なお、無水イタコン酸及び無水シトラコン酸は、それぞれ単独で使用してもよいし、混合物として使用してもよい。上記モル比は、混合物として使用する場合は、両者の合計量を表す。

【0028】

本発明で使用する、無水イタコン酸（以下、「IAN」と表示することがある。）及び無水シトラコン酸（以下、「CAN」と表示することがある。）は、その一部が重合前に加水分解されていてもよい。例えば、IANは、IANの一部が加水分解した、IANとイタコン酸の混合物であってもよい。また、CANは、CANの一部が加水分解した、CANとシトラコン酸の混合物であってもよい。さらにまた、含フッ素共重合体中のIAN又はCANに基づく重合単位は、その一部が重合後に加水分解されていてもよい。これら重合前又は重合後の加水分解により生じた重合単位は、本発明において重合単位 (c) の一部とみなす。例

えば、重合単位 (c) の量は、I A Nに基づく重合単位と I A Nの一部が加水分解されたイタコン酸に基づく重合単位の合計量を表す。

【0029】

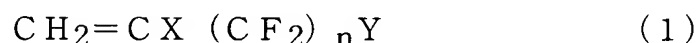
本発明で使用する含フッ素共重合体には、上記 (a)、(b) 及び (c) に基づく重合単位に加えて、(a)、(b) 及び (c) 以外の、その他のモノマーに基づく重合単位 (d) を含んでいてもよい。

【0030】

ここで使用するその他のモノマーとしては、プロピレン、ブテン等の炭化水素系オレフィン；

【0031】

式 (1) で表される化合物；



(ここで、X 及び Y は、それぞれ独立に水素又はフッ素原子、n は 2～8 の整数である。)

【0032】

フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン等の不飽和基に水素原子を有するフルオロオレフィン；ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、ペルフルオロ (アルキルビニルエーテル) 等の不飽和基に水素原子を有しないフルオロオレフィン (ただし、TFE を除く。)；アルキルビニルエーテル、(フルオロアルキル) ビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、メチルビニロキシブチルカーボネート等のビニルエーテル等が好ましいものとして挙げられる。これらその他のモノマーは、その 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0033】

なかでもその他のモノマーとしては、前記式 (1) の $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ で表される化合物が最も好ましい。その場合、式中のジフロロメチレン基の数 (n) は、n = 2～6 が好ましく、さらには n = 2～4 であることが、含フッ素共重合体が燃料バリア性と耐クラック性に優れるのでもっとも好ましい。

【0034】

上記式で表されるモノマーの具体例としては、例えば、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 等が挙げられる。

【0035】

このなかでも、特に、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 又は $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ が好ましく、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ が最も好ましい。

【0036】

含フッ素共重合体が、このようなその他のモノマーに基づく重合単位(d)を含有する場合は、その含有量は、当該含フッ素共重合体中の全重合単位に対して0.01~20モル%が好ましく、0.1~15モル%がより好ましく、0.1~10モル%がさらに好ましい。

【0037】

本発明において使用される含フッ素共重合体は、これを内層とし、外層を形成すべきポリアミド系樹脂と共押出して積層体を成形できるように、当該ポリアミド系樹脂の成形温度に近い成形温度を有することが好ましい。そのため、(a)、(b)及び(c)の含有割合を上記の範囲内で適宜調節し、当該含フッ素共重合体の融点を、当該ポリアミド系樹脂の成形温度との関係で最適化することが好ましい。また、(d)を適宜含有せしめることにより、当該含フッ素共重合体の融点をより制御して、積層すべきポリアミド系樹脂との共押出し成形性を向上できるので好ましい。さらにまた、(c)及び(d)の含有割合を制御することにより、一層ポリアミド系樹脂層との層間接着強度を向上できるので好ましい。

【0038】

本発明において使用される含フッ素共重合体の容量流速(以下、「Q値」と表示する。)は、1~1000 mm^3 /秒である。Q値は、好ましくは5~500

mm³/秒、より好ましくは、10～200 mm³/秒である。

【0039】

基本的にQ値は、当該含フッ素共重合体の熔融流動性を表す指標であり、分子量の目安となる値である。すなわち、Q値が大きいほど分子量が低く、小さいほど分子量が高いことを示す。従って、Q値があまり小さすぎると押出し成形が困難となり、一方、あまり大きすぎると含フッ素共重合体の機械的強度が低下する。

【0040】

本発明におけるQ値は、含フッ素共重合体について、後記実施例に示したように、フローテストを用いて測定した値である。

【0041】

本発明において使用される含フッ素共重合体の製造方法については特に制限はなく、一般に用いられているラジカル重合開始剤を用いる重合方法が採用される。重合方法の例としては、それ自身公知の、塊状重合、フッ化炭化水素、塩化炭化水素、フッ化塩化炭化水素、アルコール、炭化水素等の有機溶媒を使用する溶液重合、水性媒体及び必要に応じて適当な有機溶剤を使用する懸濁重合、水性媒体及び乳化剤を使用する乳化重合が挙げられるが、溶液重合が最も好ましい。重合は、一槽ないし多槽式の攪拌型重合装置、管型重合装置を使用する、回分式又は連続式操作とすることができる。

【0042】

ここでラジカル重合開始剤としては、半減期10時間を得るための分解温度が0℃～100℃であるものが好ましく、20～90℃であるものがより好ましい。

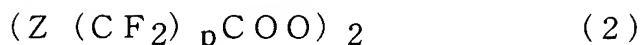
【0043】

好ましいラジカル重合開始剤の具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；イソブチリルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の非フッ素系ジアシルペルオキシド；ジイソプロピルペルオキシジカーボネート等のペルオキシジカーボネート；tert-ブチルペルオキシピバレート、tert-ブチルペルオキシイソブ

チレート、tert-ブチルペルオキシアセテート等のペルオキシエステル；

【0044】

式(2)で表される化合物等の含フッ素ジアシルペルオキシド；



(ここで、Zは水素原子、フッ素原子又は塩素原子であり、pは1～10の整数である。)

【0045】

過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物等が挙げられる。

【0046】

また、含フッ素共重合体のQ値を、上記した好ましい範囲のものに制御するために、連鎖移動剤を使用することも望ましい。

【0047】

連鎖移動剤としては、メタノール、エタノール等のアルコール；1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン（旭硝子社製、以下、「AK225cb」と称する。）、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン等のクロロフルオロハイドロカーボン；ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等のハイドロカーボンが挙げられる。

【0048】

なお、この場合、エステル基、カーボネート基、水酸基、カルボキシル基、カルボニルフルオリド基等の官能基を有する連鎖移動剤を用いると、ポリアミド系樹脂との反応性を有する末端基が導入されるので好ましい。このような連鎖移動剤としては、例えば酢酸、酢酸メチル、エチレングリコール、プロピレングリコール等が挙げられる。

【0049】

本発明において使用される含フッ素共重合体の重合条件は特に限定されず、重合温度は0℃～100℃が好ましく、20～90℃がより好ましい。また、重合圧力は0.1～10MPaが好ましく、0.5～3MPaがより好ましい。さらに重合時間は1～30時間が好ましい。

【0050】

重合中の反応系における IAN 又は CAN の濃度があまり高すぎると、重合速度が低下する傾向となる。従って、IAN 又は CAN の濃度（併用する場合は両者の合計濃度。）は、TFE と E の合計のモル比の 0.001～5% が好ましく、0.01～3% がより好ましく、0.01～1% が最も好ましい。IAN 等の濃度がこの範囲にあると、製造時の重合速度が低下せず、かつ、含フッ素共重合体の接着性が良好となる。なお、重合中、濃度をこの範囲に維持するために、IAN 又は CAN が重合で消費されるに従って、消費された量を、連続的又は断続的に重合槽内に供給することが望ましい。

【0051】

本発明においては、以上のごとく、

テトラフルオロエチレンに基づく重合単位（a）、エチレンに基づく重合単位（b）及び無水イタコン酸及び／又は無水シトラコン酸に基づく重合単位（c）を含有し、その（a）／（b）がモル比で 20／80～80／20、（c）／（（a）＋（b））がモル比で 1／10000～5／100、かつ、その容量流速が 1～1000 mm³／秒である含フッ素共重合体により、積層ホースの内層（I）を形成し、ポリアミド系樹脂からなる外層（II）と積層構造とするものであり、これが請求項 1 に規定する本発明の最も基本的な態様である。

【0052】

しかして、さらに、請求項 2 に規定するごとく、上記含フッ素共重合体に対して、当該含フッ素共重合体以外のエチレンーテトラフルオロエチレン系共重合体（以下、「ETF E 2」と称する。）を添加・配合することができる。

【0053】

このように、ポリアミド系樹脂との接着性が低下しない程度に ETF E 2 を添加し、組成物（ブレンド）とすることは、当該含フッ素共重合体の燃料バリア性をより改良することになるので好ましい。

【0054】

ETF E 2 としては、TFE に基づく重合単位（a）、E に基づく重合単位（b）及びその他のモノマーに基づく重合単位（d）を含有する ETF E が好まし

い。(a) / (b) は、モル比で 50 / 50 ~ 70 / 30 が好ましく、55 / 45 ~ 65 / 35 がより好ましい。(a) / (b) のモル比が小さすぎると、当該 ETFE2 の耐熱性、耐候性、耐薬品性、燃料バリア性、ガスバリア性、等が低下し、モル比が大きすぎると、機械的強度、溶融成形性等が低下する。従って、モル比がこの範囲にあると、含フッ素共重合体が耐熱性、耐候性、耐薬品性、ガスバリア性、燃料バリア性、機械的強度、溶融成形性等に優れたものとなる。

【0055】

その他のモノマーに基づく重合単位 (d) は、前記したモノマーに基づくものが例示される。かかるモノマーとしては、式 (1) の $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ で表される化合物 (X 及び Y は、すでに定義した意味を表す。) が好ましく、特に $n=2\sim 4$ であると、ETFE2 が燃料バリア性に優れ、従って本発明の積層ホースが燃料バリア性に優れたものとなる。

【0056】

その他のモノマーの具体例としては、より好ましくは、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 等が挙げられる。その他のモノマーに基づく重合単位 (d) の含有量は、ETFE2 中の全重合単位に対して 0.1 ~ 10 モル% が好ましく、0.2 ~ 7 モル% がより好ましく、0.5 ~ 5 モル% が最も好ましい。

【0057】

ETFE2 の添加量は、含フッ素共重合体 (IAN 及び / 又は CAN に基づく重合単位含有ポリマー) / ETFE2 の質量比で、1 / 99 ~ 80 / 20、好ましくは 3 / 97 ~ 70 / 30、最も好ましくは 5 / 95 ~ 60 / 40 である。この範囲よりも ETFE2 が少ないと、燃料バリア性の改良効果が不十分であり、あまり過大であると、ポリアミド系樹脂からなる外層との層間接着強度が低下するので好ましくない。ETFE2 の添加量がこの範囲にあると、燃料バリア性が特に優れ、ポリアミド系樹脂との接着性にも優れる。

【0058】

本発明の積層ホースの内層（I）を形成する含フッ素共重合体は、その性能を損なわない範囲において、さらに他の熱可塑性樹脂、シリカ、カーボン、ガラス繊維、炭素繊維等の充填剤、顔料、可塑剤、接着付与剤、シランカップリング剤、難燃剤、光安定剤等の任意の成分を混合できる。

【0059】

一方、本発明の積層ホースにおいて、外層（II）を構成するポリアミド系樹脂は、（末端アミノ基濃度）／（末端カルボキシル基濃度）＞1の条件を満たすポリアミドー11（ナイロン11）及び／又はポリアミドー12（ナイロン12）（以下、「末端変性ポリアミドー11及び／又はポリアミドー12」、又は「末端変性ポリアミドー12等」と表記する場合がある。）である。

【0060】

前記末端変性ポリアミドー11及び／又はポリアミドー12は、（末端アミノ基濃度）／（末端カルボキシル基濃度）＞1であり、好ましくは、（末端アミノ基濃度）／（末端カルボキシル基濃度）＞1.5、さらに好ましくは、（末端アミノ基濃度）／（末端カルボキシル基濃度）＞2.0である。（末端アミノ基濃度）／（末端カルボキシル基濃度）≤1であると、含フッ素共重合体からなる内層（I）との接着強度が不足するため、好ましくない。

【0061】

また、末端アミノ基濃度は、好ましくはポリアミド系樹脂1kgあたり、30ミリ当量以上、さらに好ましくは40ミリ当量以上、80ミリ当量以下であることが、当該ポリアミド系樹脂の熔融安定性、ゲル状物発生抑制の点から好ましい。

【0062】

末端変性ポリアミドー12等が、前記末端基濃度を満たすことにより、含フッ素共重合体からなる内層（I）との接着強度が優れたものとなり、優れた燃料耐性を発現する。さらにまた、末端変性ポリアミドー12等の熔融安定性、ゲル状物発生抑制の面からも好ましい。

【0063】

本発明において使用される末端変性ポリアミドー11は、11-アミノウンデ

カン酸またはウンデカンラクタムを重合させて得ることができる。

【0064】

また、本発明において使用される末端変性ポリアミドー12は、12-アミノドデカン酸またはラウロラクタムを重合させて得ることができる。

【0065】

末端変性ポリアミドー11及び／又はポリアミドー12は、前記モノマーを主成分（60質量%以上）とする共重合体であってもよい。共重合成分としては、3員環以上のラクタム、アミノカルボン酸、またはジアミンとジカルボン酸とからなるナイロン塩が挙げられる。

【0066】

3員環以上のラクタムとしては、 ϵ -カプロラクタム、 ω -エナントラクタム、 α -ピロリドン、 α -ピペリドンなど、アミノカルボン酸としては、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸などを挙げることができる。

【0067】

また、ナイロン塩を構成するジアミンとしては、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ペプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン、テトラデカメチレンジアミン、ペンタデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、ヘプタデカメチレンジアミン、オクタデカメチレンジアミン、ノナデカメチレンジアミン、エイコサメチレンジアミン、2/3-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2-メチル-1, 8-オクタンジアミン、2, 2, 4/2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミンなどの脂肪族ジアミン；

【0068】

1, 3/1, 4-シクロヘキサンジアミン、1, 3/1, 4-シクロヘキサンジメチルアミン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）プロパン、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メ

タン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン、5-アミノ-2, 2, 4-トリメチル-1-シクロペンタンメチルアミン、5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサメチルアミン(イソホロンジアミン)、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、ビス(アミノエチル)ピペラジン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミンなどの脂環式ジアミン; 及び

【0069】

パラキシリレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどの芳香族ジアミン等を挙げることができる。

【0070】

一方、ナイロン塩を構成するジカルボン酸としては、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジオン酸、ドデカンジオン酸、トリデカンジオン酸、テトラデカンジオン酸、ペンタデカンジオン酸、ヘキサデカンジオン酸、オクタデカンジオン酸、エイコサンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸; 1, 3/1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキサメタン-4, 4-ジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸; イソフタル酸、テレフタル酸、1, 4/2, 6/2, 7-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸等を挙げることができる。

【0071】

本発明において使用される末端変性ポリアミド-12等は、上記したモノマーから熔融重合、溶液重合及び固相重合など公知の重合方法を用い、常圧、減圧、加圧操作を繰り返して重合することができる。これらの重合方法は単独で、あるいは適宜、組合せて用いることができる。重合に使用できる装置は、例えば、バッチ式反応釜、一槽式ないし多槽式の連続重合装置、管状連続重合装置、混練反応押出機等が好ましく挙げられる。

【0072】

例えば、末端変性ポリアミド-12等は、前記ポリアミド原料を、アミン類の存在下に、熔融重合、溶液重合、固相重合などの公知の方法で重合、または共重合する事により製造される。あるいは、重合後、アミン類の存在下に、熔融混練

することにより製造される。このように、アミン類は、基本的には、重合時の任意の段階、あるいは、重合後、熔融混練時の任意の段階において添加できるが、積層ホースにおける層間接着強度の燃料耐性を考慮した場合、重合時の段階で添加することが望ましい。

【0073】

上記アミン類としては、モノアミン、ジアミン、トリアミンが挙げられる。また、アミン類の他に、上記の末端基濃度比率の条件の範囲を外れない限り、必要に応じて、モノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸などのカルボン酸類を添加しても良い。これら、アミン類、カルボン酸類は、同時に添加しても、別々に添加してもよい。また、下記例示のアミン類、カルボン酸類は、その1種を単独使用しても、2種以上を併用使用してもよい。

【0074】

添加するモノアミンの具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、オクタデシレンアミン、エイコシルアミン、ドコシルアミンなどの脂肪族モノアミン；

【0075】

シクロヘキシルアミン、メチルシクロヘキシルアミンなどの脂環式モノアミン；ベンジルアミン、 β -フェニルメチルアミンなどの芳香族モノアミン；N，N-ジメチルアミン、N，N-ジエチルアミン、N，N-ジプロピルアミン、N，N-ジブチルアミン、N，N-ジヘキシルアミン、N，N-ジオクチルアミンなどの対称第二アミン；N-メチル-N-エチルアミン、N-メチル-N-ブチルアミン、N-メチル-N-ドデシルアミン、N-メチル-N-オクタデシルアミン、N-エチル-N-ヘキサデシルアミン、N-エチル-N-オクタデシルアミン、N-プロピル-N-ヘキサデシルアミン、N-プロピル-N-ベンジルアミンなどの混成第二アミンが挙げられる。

【0076】

添加するジアミンの具体例としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、オクタデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン；

【0077】

1, 3-ジメチル-4-シクロヘキサジメチルアミン、1, 3-ジメチル-4-シクロヘキサジメチルアミン、5-アミノ-2, 2, 4-トリメチル-1-シクロペンタンメチルアミン、5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサジメチルアミン（イソホロンジアミン）、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）プロパン、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）プロパン、ノルボルナジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミンなどの脂環式ジアミン；及び

【0078】

メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン等の芳香族ジアミンを挙げることができる。

【0079】

添加するトリアミンの具体例としては、ジエチレントリアミン、ビス（ペンタメチレン）トリアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、ビス（ヘプタメチレン）トリアミン、ビス（オクタメチレン）トリアミン、ビス（ノナメチレン）トリアミン、ビス（デカメチレン）トリアミン、ビス（ウンデカメチレン）トリアミン、ビス（ドデカメチレン）トリアミン、トリス（2-アミノエチル）アミンなどを挙げることができる。

【0080】

一方、添加するカルボン酸類としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、カプリン酸、ペラルゴン酸、ウンデカン

酸、ラウリル酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ミリストレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキン酸、ベヘン酸、エルカ酸などの脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸、メチルシクロヘキサンカルボン酸などの脂環式モノカルボン酸；

【0081】

安息香酸、トルイン酸、エチル安息香酸、フェニル酢酸などの芳香族モノカルボン酸；マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジオン酸、ドデカンジオン酸、ヘキサデカジオン酸、ヘキサデセンジオン酸、オクタデカジオン酸、オクタデセンジオン酸、エイコサンジオン酸、エイコセンジオン酸、ドコサンジオン酸、ジグリコール酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸；1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、メタキシリレンジカルボン酸、パラキシリレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；

【0082】

1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,3,5-ペンタントリカルボン酸、1,2,6-ヘキサトリカルボン酸、1,3,6-ヘキサトリカルボン酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、トリメシン酸等のトリカルボン酸を挙げることができる。

【0083】

本発明において使用される末端変性ポリアミドー11及び／又はポリアミドー12においては、含フッ素共重合体からなる内層（I）との層間接着強度の燃料耐性、熔融安定性及びゲル発生抑制の観点から、重合時に、ジアミンを添加して製造される末端変性ポリアミドー12等が好ましく、さらには、上記のジアミンが、脂肪族ジアミン及び脂環式ジアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0084】

また、末端変性ポリアミドー12等は、上記末端基濃度比率の条件を満たす限りにおいては、末端基濃度の異なる2種類以上のポリアミドー11の混合物又は

2種類以上のポリアミドー12の混合物でも構わない。この場合、ポリアミドー11やポリアミドー12の混合物の末端アミノ基濃度、末端基カルボキシル濃度は、構成するポリアミドー11やポリアミドー12の末端アミノ基濃度、末端カルボキシル基濃度および配合割合により決まる。その際、少なくとも1種類は、 $(\text{末端アミノ基濃度}) / (\text{末端カルボキシル基濃度}) > 1$ の条件を満たすポリアミドー11及び／又はポリアミドー12を構成成分とする必要がある。

【0085】

末端変性ポリアミドー12等は、JIS K6920に準じて測定した相対粘度が1.5～3.5、好ましくは、1.8～3.0のものである。当該相対粘度が前記の値より小さい場合、得られる積層ホースの機械的特性が不十分なことがあり、また、前記の値よりあまり大きくなると、成形時に、押出圧力やトルクが高くなりすぎて、積層ホースの製造が困難となることがある。

【0086】

また、本発明において使用される末端変性ポリアミドー12等は、単独重合体であってもよいし、前記記載の共重合体との混合物、あるいは他のポリアミド系樹脂またはその他の熱可塑性樹脂との混合物（ブレンド）であってもよい。混合物中の末端変性ポリアミドー12等の含有率は、60質量%以上であることが好ましい。また、もちろん、末端変性ポリアミドー11と末端変性ポリアミドー12との混合物でも構わない。

【0087】

ブレンドする他のポリアミド系樹脂としては、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリエチレンアジパミド（ナイロン26）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンアゼパミド（ナイロン69）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンウンデカミド（ナイロン611）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン6T）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン6I）、ポリノナメチレンドデカミド（ナイロン912）、ポリデカメチレンドデカミド（ナイロン1012）、ポリドデカメチレンドデカミド（ナイロン1212）、

ポリメタキシリレンアジパミド（ナイロンMXD6）、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタラミド（TMHT）、ポリビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンPACM12）、ポリビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンジメチルPACM12）等の単独重合体や、これらを形成する原料モノマーを用いた共重合体を挙げることができる。

【0088】

また、ブレンドするその他の熱可塑性樹脂としては、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）、アイソタクチックポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体（EPR）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物（EVOH）、エチレン-アクリル酸共重合体（EAA）、エチレン-メタクリル酸共重合体（EMAA）、エチレン-アクリル酸メチル共重合体（EMA）、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体（EMMA）、エチレン-アクリル酸エチル共重合体（EEA）等のポリオレフィン系樹脂；

【0089】

ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンイソフタレート（PEI）、ポリヘキシレンテレフタレート（PCT）、PET/PEI共重合体、ポリアリレート（PAR）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、液晶ポリエステル（LCP）などのポリエステル系樹脂；

【0090】

ポリアセタール（POM）、ポリフェニレンオキシド（PPO）等のポリエーテル系樹脂；ポリスルホン（PSF）、ポリエーテルスルホン（PES）等のポリスルホン系樹脂；ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリチオエーテルスルホン（PTES）等のポリチオエーテル系樹脂；ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリアリルエーテルケトン（PEAK）等のポリケトン系樹脂；

【0091】

ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリ

ル／スチレン共重合体（AS）、メタクリロニトリル／スチレン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、メタクリロニトリル／スチレン／ブタジエン共重合体（MBS）等のポリニトリル系樹脂；ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリメタクリル酸エチル（PEMA）等のポリメタクリレート系樹脂；ポリ酢酸ビニル（PVAc）等のポリ酢酸ビニル系樹脂；ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリ塩化ビニル（PVC）、塩化ビニル／塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン／メチルアクリレート共重合体等のポリ塩化ビニル系樹脂；酢酸セルロース、酪酸セルロース等のセルロース系樹脂；

【0092】

ポリカーボネート（PC）等のポリカーボネート系樹脂；熱可塑性ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリエーテルイミド（PEI）等のポリイミド系樹脂；熱可塑性ポリウレタン樹脂等を挙げることができる。

【0093】

また、本発明において使用される末端変性ポリアミドー12等には、可塑剤を添加することが好ましい。可塑剤としては、ベンゼンスルホン酸アルキルアミド類、トルエンスルホン酸アルキルアミド類、ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類等が挙げられる。

【0094】

ベンゼンスルホン酸アルキルアミド類としては、ベンゼンスルホン酸プロピルアミド、ベンゼンスルホン酸ブチルアミド及びベンゼンスルホン酸2-エチルヘキシルアミドなどが挙げられる。

【0095】

また、トルエンスルホン酸アルキルアミド類としては、N-エチルーo-またはN-エチルーp-トルエンスルホン酸ブチルアミド、N-エチルーo-またはN-エチルーp-トルエンスルホン酸2-エチルヘキシルアミドなどが挙げられる。

【0096】

ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類としては、o-またはp-ヒドロキシ安息香酸エチルヘキシル、o-またはp-ヒドロキシ安息香酸ヘキシルデシル、

o-またはp-ヒドロキシ安息香酸エチルデシル、o-またはp-ヒドロキシ安息香酸オクチルオクチル、o-またはp-ヒドロキシ安息香酸デシルドデシル、o-またはp-ヒドロキシ安息香酸メチル、o-またはp-ヒドロキシ安息香酸ブチル、o-またはp-ヒドロキシ安息香酸ヘキシル、o-またはp-ヒドロキシ安息香酸n-オクチル、o-またはp-ヒドロキシ安息香酸デシルおよびo-またはp-ヒドロキシ安息香酸ドデシルなどが挙げられる。

【0097】

上記のうち、ベンゼンスルホン酸ブチルアミドおよびベンゼンスルホン酸2-エチルヘキシルアミドなどのベンゼンスルホン酸アルキルアミド類；N-エチル-p-トルエンスルホン酸ブチルアミドおよびN-エチル-p-トルエンスルホン酸2-エチルヘキシルアミドなどのトルエンスルホン酸アルキルアミド類；およびp-ヒドロキシ安息香酸エチルヘキシル、p-ヒドロキシ安息香酸ヘキシルデシルおよびp-ヒドロキシ安息香酸エチルデシルなどのヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類などが好ましく使用される。特に好ましくは、ベンゼンスルホン酸ブチルアミド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルヘキシルおよびp-ヒドロキシ安息香酸ヘキシルデシルなどが使用される。

【0098】

可塑剤の配合量は、末端変性ポリアミド-12等100質量部に対して、1～30質量部、好ましくは1～15質量部である。可塑剤の配合量が1質量部未満では、可塑化効果が実質的に奏されず、可塑剤の配合量が30質量部を超える場合には、積層ホースの低温耐衝撃性が低下するので好ましくない。

【0099】

また、本発明において使用される末端変性ポリアミド-12等には、衝撃改良材を添加することが好ましい。衝撃改良材としては、耐衝撃性改良を目的としたゴム状重合体であり、ASTM D882に準拠して測定した引張弾性率が500MPa以下であるものが好ましい。引張弾性率がこの値より大きい場合、衝撃改良材としては不十分となる。

【0100】

衝撃改良材としては、(エチレン及び／又はプロピレン)・ α -オレフィン系

共重合体；（エチレン及び／又はプロピレン）・（ α ， β -不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル）系共重合体；アイオノマー重合体；芳香族ビニル化合物・共役ジエン化合物系ブロック共重合体、ポリアミドエラストマー等を挙げることができ、これらを単独または混合して使用できる。

【0101】

上記の（エチレン及び／又はプロピレン）・ α -オレフィン系共重合体とは、エチレン及び／又はプロピレンと炭素数3以上の α -オレフィンを共重合した重合体であり、炭素数3以上の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンおよびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0102】

また、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン（DMDT）、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエンなどの非共

役ジエンのポリエンを共重合してもよい。

【0103】

上記の（エチレン及び／又はプロピレン）・（ α ， β －不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル）系共重合体とは、エチレン及び／又はプロピレンと α ， β －不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル単量体を共重合した重合体であり、 α ， β －不飽和カルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸が挙げられ、 α ， β －不飽和カルボン酸エステル単量体としては、これら不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、ノニルエステル、デシルエステル等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

【0104】

上記のアイオノマー重合体とは、オレフィンと α ， β －不飽和カルボン酸共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部が金属イオンの中和によりイオン化されたものである。オレフィンとしてはエチレンが好ましく用いられ、 α ， β －不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸が好ましく用いられるが、ここに例示したものに限定されるものではなく、不飽和カルボン酸エステル単量体が共重合されていても構わない。また、金属イオンとしてはLi、Na、K、Mg、Ca、Sr、Baなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属の他、Al、Sn、Sb、Ti、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd等を挙げることできる。

【0105】

また、芳香族ビニル化合物・共役ジエン化合物系ブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン化合物系重合体ブロックからなるブロック共重合体であり、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックを少なくとも1個と、共役ジエン化合物系重合体ブロックを少なくとも1個有するブロック共重合体が用いられる。また、上記のブロック共重合体では、共役ジエン化合物系重合体ブロックにおける不飽和結合が水素添加されていてもよい。

【0106】

芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとは、芳香族ビニル化合物に由来する構

造単位から主としてなる重合体ブロックである。その場合の芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレンなどを挙げることができ、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは、前記した単量体の1種または2種以上からなる構造単位を有していることができる。また、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは、場合により少量の他の不飽和単量体からなる構造単位を有していてもよい。

【0107】

共役ジエン化合物系重合体ブロックとは、1,3-ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,6-ヘキサジエンなどの共役ジエン系化合物の1種または2種以上から形成された重合体ブロックである。水素添加した芳香族ビニル化合物／共役ジエンブロック共重合体では、その共役ジエン化合物系重合体ブロックにおける不飽和結合部分の一部または全部が水素添加により飽和結合になっている。ここで共役ジエンを主体とする重合体ブロック中の分布は、ランダム、テーパー、一部ブロック状またはこれら任意の組み合わせであっても良い。

【0108】

芳香族ビニル化合物／共役ジエン化合物系ブロック共重合体およびその水素添加物の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれら任意の組み合わせのいずれであってもよい。そのうちでも、本発明においては、芳香族ビニル化合物／共役ジエンブロック共重合体および／またはその水素添加物として、1個の芳香族ビニル化合物重合体ブロックと1個の共役ジエン化合物重合体ブロックが直鎖状に結合したジブロック共重合体；芳香族ビニル化合物重合体ブロックー共役ジエン化合物重合体ブロックー芳香族ビニル化合物重合体ブロックの順に3つの重合体ブロックが直鎖状に結合しているトリブロック共重合体；およびそれらの水素添加物の1種または2種以上が好ましく用いられ、未水素添加または水素添

加スチレン／ブタジエン共重合体、未水素添加または水素添加スチレン／イソプレン共重合体、未水素添加または水素添加スチレン／イソプレン／スチレン共重合体、未水素添加または水素添加スチレン／ブタジエン／スチレン共重合体、未水素添加または水素添加スチレン／（イソプレン／ブタジエン）／スチレン共重合体などが挙げられる。

【0109】

上記のポリアミドエラストマーとは、ハードセグメントであるポリアミド形成単位と、ソフトセグメントであるポリエーテル単位またはポリエーテルとジカルボン酸とを縮重合せしめたポリエーテルエステル単位を主体とするブロックとの共重合体であり、ポリエーテルエステルアミドエラストマー、ポリエーテルアミドエラストマーが挙げられる。

当該ハードセグメントであるポリアミド形成単位としては、3員環以上のラクタム、アミノカルボン酸、またはジカルボン酸とジアミンとからなるナイロン塩が挙げられる。

【0110】

3員環以上のラクタムとしては、 ϵ -カプロラクタム、ラウロラクタム等が挙げられる。アミノカルボン酸としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が挙げられる。

【0111】

ナイロン塩を構成するジカルボン酸としては、通常炭素数2～36のジカルボン酸が使用され、具体的には、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジオン酸、ドデカンジオン酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸；1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、キシレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。また、炭素数36のジカルボン酸としては、二量体化脂肪酸が挙げられる。二量体化脂肪酸は、脂肪酸、例えば炭素数8～24の飽和、エチレン系不飽和、アセチレン系不飽和、天然または合成一塩基性脂肪酸を重合して得られる重合脂肪酸である。

【0112】

また、ナイロン塩を構成するジアミンとしては、通常炭素数 2 ～ 36 のジアミンが使用され、具体的には、エチレンジアミン、トリエレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ペプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4 / 2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン；1, 3 / 1, 4-シクロヘキサンジメチルアミン、ビス(4, 4'-アミノシクロヘキシル)メタンなどの脂環式ジアミン；キシリレンジアミンなどの芳香族ジアミン等が挙げられる。また、炭素数 36 のジアミンとしては、二量体化脂肪酸のカルボキシル基をアミノ酸に変換した二量体化アミンが挙げられる。

【0113】

また、ソフトセグメントであるポリエーテル単位としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコールテトラヒドロフラン、あるいはこれらポリエーテル形成モノマーを数種用いた共重合体等が挙げられる。

【0114】

ポリエーテルエステルアミドエラストマーとは、前記ポリエーテルと上記ジカルボン酸を導入した末端にカルボキシル基を有するポリアミド形成単位とからなるポリアミドエラストマーである。

【0115】

また、ポリエーテルアミドエラストマーとは、前記ポリエーテルの末端ヒドロキシル基をアミノ基及び／又はカルボキシル基に置換することにより得られるポリエーテル単位、および末端にカルボキシル基及び／又はアミノ基を有するポリアミド形成単位とからなるポリアミドエラストマーである。

【0116】

また、衝撃改良材として用いられる上記(エチレン及び／又はプロピレン)・ α -オレフィン系共重合体、(エチレン及び／又はプロピレン)・(α , β -不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル)系共重合体、アイオノマー重合体、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体は、カル

ボン酸および／またはその誘導体で変性された重合体が好ましく使用される。このような成分により変性することにより、得られる積層ホースの低温衝撃性及び機械的特性のバランスのとれたものとなる。

【0117】

変性に使用されるカルボン酸及び／又はその誘導体としては、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、カルボン酸エステル基、カルボン酸金属塩基、カルボン酸イミド基、カルボン酸アミド基、エポキシ基などが挙げられる。これらの官能基を含む化合物の例として、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸、メタコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エンドシス-ビスシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸およびこれらカルボン酸の金属塩、

【0118】

マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノメチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸アミノエチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビスシクロ[2,2,1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物、マレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジルなどが挙げられる。

【0119】

衝撃改良材の配合量は、末端変性ポリアミド-12等100質量部に対して1～35質量部、好ましくは5～25質量部、より好ましくは、7～20質量部である。衝撃改良材の配合量が35質量部を超える場合には、積層ホースとしての本来の機械的特性が損なわれるので好ましくない。

【0120】

さらに、本発明において使用される末端変性ポリアミドー 12 等には、必要に応じて、フェノール系、チオエーテル系、ホスファイト系、アミン系等の酸化防止剤；サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、金属錯塩系等の紫外線吸収剤；HALS系の耐候性改良剤；アルキルアミン、アルキルアミド、アルキルエーテル、アルキルフェニルエーテル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、アルキルスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルサルフェート、アルキルホスフェート、第4級アンモニウム塩、アルキルベタイン等の帯電防止剤；赤リン、酸化スズ、水酸化ジルコニウム、メタホウ酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機難燃剤；ハロゲン系、リン酸エステル系、メラミン又はシアヌル酸系の有機難燃剤；三酸化アンチモン等の難燃助剤；その他滑剤、核剤、結晶化促進剤、油剤、顔料、染料、無機充填材等を配合することができる。

【0121】

本発明の積層ホースは、上記のごとく、
(末端アミノ基濃度) / (末端カルボキシル基濃度) > 1 の条件を満たすポリアミドー 11 及び／又はポリアミドー 12 により、積層ホースの外層 (II) を形成し、無水イタコン酸及び／又は無水シトラコン酸含有含フッ素共重合体からなる内層 (I) と積層構造とするものである。

【0122】

本発明の積層ホースにおいて、内層 (I) と外層 (II) の接着強度は、少なくとも 20 N/cm 以上、好ましくは 30 N/cm 以上、さらに好ましくは 40 N/cm 以上、最も好ましくは 50 N/cm 以上である。

【0123】

また、ホース製造時の引取速度に対する依存性ができるだけ小さいことが好ましく、50 m/min の高速引取時においても、20 N/cm 以上であることが好ましい。

【0124】

特に本発明においては、積層ホース製造時、例えば 50 m/min の高速引取速度においても、このような高い層間接着強度を得ることができる。言い換えれ

ば、本発明においては、積層ホース製造時における引取速度に対する層間接着強度の依存性が極めて少ないのである。

【0125】

本発明の積層ホースが液体燃料の輸送に用いられる場合に、内層、特に最内層材料に、導電性が要求される場合がある。これにより、液体燃料等の流体輸送時に発生する静電気の除去が可能となる。この場合には、導電性を有効に奏させる点から、導電性の尺度となる表面抵抗、特に内層（I）を構成する含フッ素共重合体の表面抵抗は、SAE J2260に準拠した測定値で、 $10^6 \Omega / \text{square}$ 以下であることが好ましい。

【0126】

導電性は、導電性付与フィラーを、積層ホースの最内層に添加することにより発現させることが望ましい。

【0127】

導電性付与フィラーとしては、銅、ニッケル、銀等の金属粉末；鉄、ステンレス鋼等の金属繊維；カーボンブラック、酸化亜鉛、ガラスビーズ、酸化チタン等の表面を金属スパッタリング、無電解メッキ等によりコーティングした金属無機化合物が挙げられる。中でもカーボンブラックは、その粒子表面に水酸基やカルボキシル基が存在し、これも接着性基として内層の接着性を向上させることができるので、最も好ましい。

【0128】

導電性付与フィラーの含有量は、フィラーの種類、最内層を形成するETFE等のフッ素系樹脂の組成、積層ホースの設計導電性能、成形条件等により適宜決定されるが、おおむねETFE等内層を構成する樹脂100質量部に対して1～30質量部、特に5～20質量部程度であることが好ましい。ただし、上記導電性フィラーは、これが配合される樹脂の強度、流動性の悪化を招きやすいため、目標とする導電レベルが得られる範囲で、できるだけ少ない方が望ましい。

【0129】

本発明の積層ホースは、含フッ素共重合体からなる内層（I）とポリアミド系樹脂（末端変性ポリアミドー11及び／又はポリアミドー12）からなる外層（

II) を積層した積層構造、すなわち、 $[(II) / (I)]$ なる積層構造（以下「基本層構成」と称することがある。）の積層構造体であることを基本とする。

【0130】

本発明の積層ホースにおける全体の層数は、上記基本層構成を含む限り特に制限されず、少なくとも2層以上であることができるが、積層構造体製造装置の機構から判断して、7層以下、好ましくは2層～6層、より好ましくは2層～5層である。

【0131】

例えば、以下の層構成が挙げられる。すなわち、

(1) $(II') / (II) / (I)$ ここで (II') は、通常は、本発明で規定する以外のポリアミド系樹脂からなる層であるが、当該 (II') が本発明で規定するポリアミド系樹脂であることを排除するものではない（以下同じ。）。

【0132】

(2) $(II) / (I) / (I')$ ここで (I') は、通常は、本発明で規定する以外のフッ素系樹脂の層であるが、当該 (I') が本発明で規定するフッ素系樹脂であることを排除するものではない。なお、当該層は、導電性樹脂組成物からなる層であっても導電性がない層であってもよい（以下同じ。）。

【0133】

(3) $(II') / (II) / (I) / (I')$

(4) $(II) / (I) / (I') / (I'')$ ここで (I'') は、通常は、 (I') とは異なる本発明で規定する以外の導電性フッ素系樹脂組成物からなる層であるが、本発明で規定する導電性フッ素系樹脂組成物であることを排除するものではない（以下同じ。）。

【0134】

(5) $(II') / (II) / (I) / (I') / (I'')$

なお、念のため、基本層構成 $[(II) / (I)]$ 又は上記記載の各層構成において、本発明で規定するフッ素樹脂からなる (I) 層が、導電性樹脂組成物か

らなる層であってもよい。

【0135】

本発明で規定する以外のポリアミド系樹脂としては、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリエチレンアジパミド（ナイロン26）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンアゼパミド（ナイロン69）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンウンデカミド（ナイロン611）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン6T）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン6I）、ポリノナメチレンドデカミド（ナイロン912）、ポリデカメチレンドデカミド（ナイロン1012）、ポリデカメチレンテレフタラミド（ナイロン10T）、ポリドデカメチレンドデカミド（ナイロン1212）、ポリメタキシリレンアジパミド（ナイロンMXD6）、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタラミド（TMHT）、ポリビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンPACM12）、ポリビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンジメチルPACM12）やこれらを形成するポリアミド原料モノマーを数種用いた共重合体あるいはそれらの混合物が挙げられる。

【0136】

また、（I'）等を形成する本発明で規定する以外のフッ素系樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、エチレン／クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（TFE／HFP，FEP）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／ビニリデンフルオライド共重合体（TFE／HFP／VDF，THV）、テトニフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（PFA）等あるいはそれらの混合物が挙げられる。

【0137】

さらに、本発明の積層ホースは、内層（I）、外層（II）以外に、層間接着

強度の燃料耐性が悪化しない範囲において、他の熱可塑性樹脂からなる層を1層又は2層以上有していてもよい。

【0138】

他の熱可塑性樹脂としては、高密度ポリエチレン (HDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、超高分子量ポリエチレン (UHMWPE)、アイソタクチックポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体 (EPR)、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)、エチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物 (EVOH)、エチレン-アクリル酸共重合体 (EAA)、エチレン-メタクリル酸共重合体 (EMAA)、エチレン-アクリル酸メチル共重合体 (EMA)、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体 (EMMA)、エチレン-アクリル酸エチル (EEA) 等のポリオレフィン系樹脂；及び上記にさらにカルボキシル基及びその塩、酸無水物基、アミノ基、イソシアネート基、グリシジル基等を含有する変性ポリオレフィン；

【0139】

ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンイソフタレート (PEI)、PET/PEI 共重合体、ポリアリレート (PAR)、ポリブチレンナフタレート (PBN)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、液晶ポリエステル (LCP) などのポリエステル系樹脂；

【0140】

ポリアセタール (POM)、ポリフェニレンオキシド (PPO) 等のポリエーテル系樹脂；ポリスルホン (PSF)、ポリエーテルスルホン (PES) 等のポリスルホン系樹脂；ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリチオエーテルスルホン (PTES) 等のポリチオエーテル系樹脂；ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリアリルエーテルケトン (PEAK) 等のポリケトン系樹脂；

【0141】

ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル/スチレン共重合体 (AS)、メタクリロニトリル/スチレン共重合体、アクリロニトリル・ブダジエン・スチレン共重合体 (ABS)、メタクリロニトリル

／スチレン／ブタジエン共重合体（MBS）等のポリニトリル系樹脂；ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリメタクリル酸エチル（PEMA）等のポリメタクリレート系樹脂；ポリ酢酸ビニル（PVAc）等のポリ酢酸ビニル系樹脂；ポリ塩化ビニリデン（PVC）、ポリ塩化ビニル（PVC）、塩化ビニル／塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン／メチルアクリレート共重合体等のポリ塩化ビニル系樹脂；酢酸セルロース、酪酸セルロース等のセルロース系樹脂；

【0142】

ポリカーボネート（PC）等のポリカーボネート系樹脂；熱可塑性ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリエーテルイミド（PEI）等のポリイミド系樹脂；熱可塑性ポリウレタン樹脂等を挙げることができる。

【0143】

また、熱可塑性樹脂以外の任意の素材、例えば紙、金属系材料、無延伸、一軸若しくは二軸延伸プラスチックフィルム又はシート、織布、不織布、金属綿状材料及び木質材料等を積層することも可能である。ここで、金属系材料としては、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、金、銀、チタン、モリブデン、マグネシウム、マンガン、鉛、錫、クロム、ベリリウム、タングステン、コバルトなどの金属や金属化合物、及びこれら2種類以上からなるステンレス鋼などの合金鋼、アルミニウム合金、黄銅、青銅などの銅合金、ニッケル合金等の合金類などが挙げられる。

【0144】

本発明の積層ホースの外径は、燃料（例えば、ガソリン燃料など。）の流量を考慮して設計され、またその肉厚は、当該燃料の透過性が十分に小さく、また、通常のホースの破壊圧力を維持できる厚さであり、かつ、ホースの組み付け作業の容易性及び使用時の耐振動性が良好な程度の柔軟性を維持できる厚さに設計される。これらは、特に限定されるものではないが、通常、外径は4～30mm、内径は3～25mm、肉厚は0.05～5mmであることが好ましい。

【0145】

本発明の積層ホースにおいては、各層のそれぞれの厚さは、特に限定されるものではなく、各層を構成する重合体や樹脂の種類、全体の層数、用途などに応じ

て随時変更しうるものであり、それぞれの層の厚みは、当該積層ホースの燃料バリア性、低温耐衝撃性、柔軟性等の特性を考慮して決定される。

【0146】

具体的には、内層（I）と外層（II）の厚さは、積層ホース全体の厚みに対して、それぞれ、3～90%であることが好ましい。また、特に内層（I）の厚みは、燃料バリア性を考慮して、積層ホース全体の厚みに対し、5～80%であることがより好ましく、10～50%であることがより好ましい。

【0147】

一例として、外径8mm、内径6mm、厚み1mm（内層0.25mm、外層0.75mm）の積層ホースが挙げられる。

【0148】

本発明の積層ホースの成形方法としては、押出機により、円筒状の内層及び外層を別々に形成し、内層に外層を熱収縮ホースにより被覆する方法や、先ず内層ホースを内層押出機で形成し、この外周面に、外層押出機で外層を形成する方法等もあるが、外層をなす末端変性ポリアミドー12等と内層の含フッ素共重合体とを熔融状態で共押出成形し、両者を熱融着（熔融接着）して一段で2層構造のホースを形成する共押出成形によることが最も好ましい。また、3層以上の積層構造を含む場合も、これに準じて共押出成形することができる。

【0149】

通常、共押出成形法は、フィルム、チューブ等の形状の2層以上の積層体を得る方法であって、スクリューを備えた2機以上の押出機内で混練・熔融され吐出口から出てくる各層を形成すべき樹脂の熔融物は、熔融状態で接触しつつ押出機の前端に設置されたダイを通して、押出され、積層体に成形される。

【0150】

当該押出温度については、スクリュー温度は100～350℃が好ましく、ダイ温度は200～350℃が好ましい。また、スクリュー回転数は、特に限定されるものではないが、10～200rpmが好ましく、熔融物の押出機内の滞留時間は1～20分が好ましい。

【0151】

また、一般的には、外層、内層のそれぞれの樹脂を予めペレット化しておくことが好ましい。すなわち、含フッ素共重合体や末端変性ポリアミドー１２等に、混合する樹脂、及び可塑剤等各種添加剤の所定量を、Ｖ型ブレンダー、タンブラー等の低速回転混合機やヘンシェルミキサー等の高速回転混合機を用いて混合した後、一軸押出機、二軸押出機、二軸混練機等で熔融混練し、ペレット化する。なお可塑剤等の常温で液体のものは、熔融混練機のシリンダーの途中から注入して、熔融混練することもできる。

【０１５２】

ペレット化は、すべての樹脂成分が熔融する温度において機械的に混練し、ペレット化することが好ましい。特に均一混合するためには、同方向二軸押出機を用いることが好ましい。

【０１５３】

また、共押出成形を行う際に、各層の組成を形成する全構成要素をそれぞれ押出機のホッパーに供給して押出機の中で各層のコンパウンディングやグラフト化等を行い、引続き共押出成形を行うことにより、コンパウンド化、グラフト化等と共押出成形をほぼ同時に行うことも好ましい。

【０１５４】

本発明の積層ホースが複雑な形状である場合や、積層ホースに成形後に加熱曲げ加工を施して最終成形品とする場合には、当該成型品の残留歪みを除去するために、上記の積層ホースを形成した後、当該積層ホースを構成する樹脂の融点のうち、最も低い融点未満の温度において、０．０１～１０時間、熱処理（アニーリング処理）を行い、目的とする歪みのない積層ホースの成型品を得ることも可能である。

【０１５５】

さらに本発明の積層ホースにおいては、波形領域を有するものであってもよい。波形領域とは、波形形状、蛇腹形状、アコーディオン形状、またはコルゲート形状等に形成した領域である。かかる波形領域は、積層ホース全長にわたり形成されていてもよく、また、途中の適宜の領域に部分的に設けたものであってよい。

【0156】

波形領域は、まず直管状のホースを成形した後に、引き続いてモールド成形し、所定の波形形状等とすることにより容易に形成することができる。かかる波形領域を有する積層ホースは、衝撃吸収性を有し、取り付け性が容易となる。さらに、例えば、コネクター等の必要な部品を付加したり、曲げ加工によりL字、U字の形状等にすることが可能である。

【0157】

このように成形した積層ホースには、石ハネ、他部品との摩耗、耐炎性を考慮して、保護部材（プロテクター）を配設することができる。すなわち、エピクロルヒドリンゴム、NBR、NBRとポリ塩化ビニルの混合物、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、アクリルゴム（ACM）、クロロプレンゴム（CR）、エチレン-プロピレンゴム（EPR）、エチレン-プロピレンジエンゴム（EPDM）、NBRとEPDMの混合物ゴム、塩化ビニル系、オレフィン系、エステル系、アミド系等の熱可塑性エラストマー等から構成するソリッドまたはスポンジ状の保護部材を、積層ホースの外周の全部または一部に、配設することができる。

【0158】

当該保護部材は既知の手法によりスポンジ状の多孔体としてもよい。このように多孔体とすることにより、軽量で断熱性に優れた保護部を形成できる。また、材料コストも低減できる。あるいは、ガラス繊維などを添加してその強度を改善してもよい。

【0159】

保護部材の形状は特に限定されないが、通常は、筒状部材または積層ホースを受け入れる凹部を有するブロック状部材である。筒状部材の場合は、予め作製した筒状部材に積層ホースを後で挿入したり、あるいは積層ホースの上に当該筒状部材を被覆押出して両者を密着せしめて作ることができる。両者を接着させるには、保護部材内面あるいは前記凹面に必要に応じ接着剤を塗布し、これに積層ホースを挿入または嵌着し、両者を密着することにより、積層ホースと保護部材の一体化された構造体を形成する。また、これらは、金属等で補強することも

可能である。

【0160】

本発明の積層ホースは、自動車部品、内燃機関用途、電動工具ハウジング類などの機械部品を始め、工業材料、産業資材、電気・電子部品、医療、食品、家庭・事務用品、建材関係部品、家具用部品、家庭用品などの各種用途が挙げられる。

【0161】

また、本発明の積層ホースは、燃料バリア性、耐薬品性に優れるため、薬液輸送用配管に好適である。かかる薬液としては、例えば、ガソリン、灯油、ディーゼルガソリン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール、ブタノール、含アルコールガソリン、メチルtertブチルエーテル、含酸素ガソリン、含アミンガソリン、サワーガソリン、ひまし油ベースブレーキ液、グリコールエーテル系ブレーキ液、ホウ酸エステル系ブレーキ液、酷寒地用ブレーキ液、シリコン油系ブレーキ液、鉱油系ブレーキ液、パワーステアリングオイル、ウィンドウォッシュ液、エンジン冷却液、医薬剤、インク及び塗料等が挙げられる。

【0162】

本発明の積層ホースは、上記薬液を搬送するホースとして好適であり、具体的には、フィールドホース、リターンホース、エバポホース、フィーエルファイラーホース、ORVRホース、リザーブホース、ベントホースなどの燃料用ホース；オイルチューブ、ブレーキホース、ウィンドウォッシュ液用ホース、ラジエーターホース、冷却水、冷却媒体用クーラーホース、エアコン冷媒用ホース、床暖房ホース、消火器及び消火設備用ホース、医療用冷却機材用ホース、インク、塗料散布用ホース、その他薬液ホースが挙げられる。

【0163】

本発明のホースは、高温下での使用も可能であり、例えば高温薬液又はガス搬送用ホース等として有用である。また特に、燃料用ホースとして好適である。

【0164】

【実施例】

以下に合成例、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、何らそれらに限定されるものではない。

【0165】

(1) ポリアミド系樹脂、含フッ素共重合体及び積層ホースの特性や物性は、以下のようにして測定した。

【0166】

(i) ポリアミド系樹脂の特性は、次の方法で測定した。

①[末端カルボキシル基濃度]:

三つ口ナシ型フラスコに所定量のポリアミド試料を入れ、ベンジルアルコール 40 mL を加えた後、窒素気流下、180℃に設定したオイルバスに浸漬する。上部に取り付けた攪拌モーターにより攪拌溶解し、指示薬にフェノールフタレインを用いてN/20の水酸化カリウム（エタノール溶液）で滴定を行い、次式で規定濃度を求める。

$$[\text{COOH}] = \text{COOH当量} / 10^5 \text{ g}$$

【0167】

②[末端アミノ基濃度]:

活栓付三角フラスコに所定量のポリアミド試料を入れ、あらかじめ調整しておいた溶媒フェノール/メタノール（体積比9/1）の40 mLを加えた後、マグネットスターラーで攪拌溶解し、指示薬にチモールブルーを用いてN/20の塩酸で滴定を行い、次式で規定濃度を求める。

$$[\text{NH}_2] = \text{NH}_2\text{当量} / 10^5 \text{ g}$$

【0168】

③[相対粘度 (η_r)]:

JIS K6920に準じ、98質量%硫酸を溶媒として、ポリアミド試料を濃度10 g/dm³として完全に溶解した後、ウベローデ型粘度計を用い、25℃で測定する。

【0169】

(ii) また、含フッ素共重合体の特性は、以下の方法で測定した。

① [ポリマー組成]

熔融NMR分析、フッ素含有量分析及び赤外吸収スペクトル分析により測定した。特に無水イタコン酸（I A N）又は無水シトラコン酸（C A N）に基づく重合単位の含有量は、当該重合単位におけるC=O伸縮振動の吸収ピークはいずれも 1870 cm^{-1} に現れるので、その吸収ピークの吸光度を測定し、 $M=aL$ の関係式を用いてI A N又はC A Nに基づく重合単位の含有量M（モル%）を決定した。ここで、Lは 1870 cm^{-1} における吸光度で、aは係数である。aとしては、I A Nをモデル化合物として決定した $a=0.87$ を用いた。

【0170】

②〔融点〕

D S C装置（セイコーインスツルメント社製）を使用し、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で熔融したときの融解曲線のピーク温度を融点とした。

【0171】

③〔容量流速（Q値）〕

フローテスト〔島津製作所社製〕を用いて、温度 297°C 、荷重 7 kg 下に、含フッ素共重合体を、直径 2.1 mm 、長さ 8 mm のオリフィス中に押出すときの当該含フッ素共重合体の押出し速度である。

【0172】

（i i i）積層ホースの各物性は、以下の方法で測定した。

①〔低温耐衝撃性〕：

S A E J 2 2 6 0 に記載の方法で評価した。

【0173】

②〔層間接着強度〕：

積層ホースを 20 cm 長に切断し、それをさらに縦に切断したものをテストピースとして使用する。外層と内層を端から 1 cm 強制的に剥離し、使用機器としてテンシロン万能試験機を用いて、外層と内層をはさみ、 $50\text{ mm}/\text{min}$ の引っ張り速度で、 180° 接着試験を行う。S-Sカーブの極大点から最高強度を読み取り、層間接着強度（ N/cm ）とする。

【0174】

なお、後記表1に記載の「剥離不可」とは、外層と内層を剥離して上記のテス

トピースを作成することが不可能なほど、層間が強固に接着していること、すなわち接着性が極めて良好なことを示す。

【0175】

③ [導電性] :

SAE J2260に準拠して測定した。

【0176】

④ [燃料バリア性] :

積層ホースを1m長に切断したものを試料として使用する。試料を110℃×2hr乾燥し、質量測定を行った後、これにFuel C (イソオクタン/トルエン=50/50体積比) とエタノールを90/10体積比に混合したアルコール/ガソリン (CE10) を封入して両端を密封する。

【0177】

これを60℃の恒温槽内にセットし、24時間後にホースを取り出し、室温に戻ったところで質量測定を行う。質量変化を内層表面積と24時間(1day)で除して燃料透過係数($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)を算出する。この燃料透過係数が小さい程、燃料バリア性に優れることを示す。

【0178】

なお、当該燃料透過係数は、20($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)未満が好ましく、15($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)未満がより好ましく、10($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)未満が最も好ましい。

【0179】

また、燃料バリア性を充分確保するため、含フッ素共重合体からなる内層(I)の厚みは、0.1mm以上が好ましい。特に好ましくは内層(I)と他のフッ素系樹脂層からなる内層(I')で2層以上の層構成とし、その厚みの合計を0.1mm以上とすることが望ましい。

【0180】

⑤ [層間接着強度の燃料耐性]

積層ホースを20cm長に切断したものを試料として使用する。この試料にFuel C (イソオクタン/トルエン=50/50体積比) とメタノールを85/

【0 1 8 1】

【0 1 8 2】

〔(PA-1) ポリアミド-12の製造〕

【0 1 8 3】

【 0 1 8 4 】

〔(PA-2) ポリアミド-12の製造〕

出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 4 4 1 1

ン 49.3 g (1/350 eq/mol ラウロラクタム) をヘキサメチレンジアミン 17.6 g (1/670 eq/mol ラウロラクタム)、減圧度を 0.05 MPa から 0.08 MPa に変えた以外は、合成例 1 と同様にしてポリマーを得た。

【0185】

得られたポリマーの相対粘度は、2.30、末端アミノ基濃度 $38 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $20 \mu\text{eq/g}$ であった（以下、このポリアミド-12 を、「(PA-2) ポリアミド-12」又は、単に「(PA-2)」と称する。）。

なお、(末端アミノ基濃度) / (末端カルボキシル基濃度) = $1.9 > 1$ であった。

【0186】

〔合成例 3〕

〔(PA-3) ポリアミド-12 の製造〕

合成例 1 における (PA-1) ポリアミド-12 の製造において、イソホロンジアミン 49.3 g (1/350 eq/mol ラウロラクタム) をステアリン酸 28.8 g (1/1000 eq/mol ラウロラクタム)、減圧を 0.05 MPa から 0.08 MPa に変えた以外は、同様にしてポリマーを得た。

【0187】

得られたポリマーの相対粘度は、2.25、末端アミノ基濃度 $27 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $35 \mu\text{eq/g}$ であった（以下このポリアミド-12 を、「(PA-3) ポリアミド-12」又は、単に「(PA-3)」と称する。）。

なお、(末端アミノ基濃度) / (末端カルボキシル基濃度) = $0.77 < 1$ であった。

【0188】

〔合成例 4〕

〔(A-1) (PA-1) ポリアミド-12 樹脂組成物の製造〕

上記製造した (PA-1) に耐衝撃改良材として、マレイン酸変性エチレンー

プロピレングム（JSR T7712SP（JSR社製））をあらかじめ混合し、二軸溶融混練機（日本製鋼所社製、型式：TEX44）に供給する一方、当該二軸溶融混練機のシリンダーの途中から、可塑剤として、ベンゼンスルホン酸ブチルアミドを定量ポンプにより注入し、シリンダー温度180～260℃で溶融混練し、溶融樹脂をストランド状に押出した後、これを水槽に導入し、冷却、カット、真空乾燥して、ポリアミドー12樹脂85質量%、耐衝撃改良材10質量%、可塑剤5質量%、の組成を有するポリアミドー12樹脂組成物のペレットを得た。（以下、このポリアミドー12樹脂組成物、又はそのペレットを「ポリアミドー12樹脂組成物（A-1）」と称する。）

【0189】

〔合成例5〕

〔（A-2）（PA-2）ポリアミドー12の樹脂組成物の製造〕

合成例4において耐衝撃改良材を使用しない以外は、上記（A-1）ポリアミドー12樹脂組成物の製造と同様な方法で、ポリアミドー12樹脂95質量%、可塑剤5質量%の組成のポリアミドー12樹脂組成物のペレットを得た。（以下、このポリアミドー12樹脂組成物又はそのペレットを「ポリアミドー12樹脂組成物（A-2）」と称する。）

【0190】

〔合成例6〕

〔（A-3）（PA-3）ポリアミドー12樹脂組成物の製造〕

合成例4において耐衝撃改良材を、マレイン酸変性エチレンープロピレングムからポリアミドエラストマー（UBE Polyamide Elastmer PAE1202U（宇部興産社製））に変更した以外は、上記（A-1）ポリアミドー12樹脂組成物の製造と同様な方法で、ポリアミドー12樹脂85質量%、耐衝撃改良材10質量%、可塑剤5質量%の組成のポリアミドー12樹脂組成物のペレットを得た。（以下、このポリアミドー12樹脂組成物又はそのペレットを「ポリアミドー12樹脂組成物（A-3）」と称する。）

【0191】

〔合成例7〕

〔(A-4) (PA-2) ポリアミド-12 樹脂組成物の製造〕

合成例 4 において (PA-1) を (PA-2) に変更した以外は、上記 (A-1) ポリアミド-12 樹脂組成物の製造と同様な方法で、ポリアミド-12 樹脂 85 質量%、耐衝撃改良材 10 質量%、可塑剤 5 質量%の組成のポリアミド-12 樹脂組成物のペレットを得た（以下、このポリアミド-12 樹脂組成物又はそのペレットを「ポリアミド-12 樹脂組成物 (A-4)」と称する。）。

【0192】

〔合成例 8〕

〔(A-5) (PA-3) ポリアミド 12 樹脂組成物の製造〕

合成例 4 において (PA-1) を (PA-3) に変更した以外は、上記 (A-1) ポリアミド-12 樹脂組成物の製造と同様な方法で、ポリアミド-12 樹脂 85 質量%、耐衝撃改良材 10 質量%、可塑剤 5 質量%の組成のポリアミド-12 樹脂組成物のペレットを得た（以下、このポリアミド-12 樹脂組成物又はそのペレットを「ポリアミド-12 樹脂組成物 (A-5)」と称する。）。

【0193】

〔合成例 9〕

〔(B-1) IAN 重合単位含有含フッ素共重合体の製造〕

内容積が 94 L の攪拌機付き重合槽を脱気し、1-ヒドロトリデカフルオロヘキサン（以下、「HPFH」と称する。）71.3 kg、連鎖移動剤である AK225cb20.4 kg、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 562 g、IAN 4.45 g を仕込み、当該重合槽内を 66℃ に昇温し、TFE/E（モル比：89/11）のガスで 1.5 MPa/G まで昇圧した。重合開始剤として tert-ブチルペルオキシピバレート の 0.7% HPFH 溶液の 1 L を仕込み、重合を開始させた。

【0194】

重合中圧力が一定になるように TFE/E（モル比：59.5/40.5）のモノマー混合ガスを連続的に仕込んだ。また、重合中に仕込む TFE と E の合計モル数に対して 3.3 モル% に相当する量の $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 及び 0.8 モル% に相当する量の IAN を AK225cb の 1% 溶液で連続的に仕込んだ。

。重合開始 9.9 時間後、モノマー混合ガス 7.28 kg を仕込んだ時点で、重合槽内温を室温まで降温するとともに常圧までパージした。

【0195】

得られたスラリー状の IAN 重合単位含有含フッ素共重合体を、水 77 kg を仕込んだ 200 L の造粒槽に投入し、攪拌しながら 105℃まで昇温して溶媒を留出除去しながら造粒した。得られた造粒物を 150℃で 15 時間乾燥することにより、6.9 kg の含フッ素共重合体の造粒物が得られた。

【0196】

熔融 NMR 分析、フッ素含有量分析及び赤外吸収スペクトル分析の結果から、当該含フッ素共重合体の組成は、TFE に基づく重合単位/E に基づく重合単位/IAN に基づく重合単位/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ に基づく重合単位のモル比で 57.2/38.5/0.48/3.5 であった。また、融点は 230℃、Q 値は 48 mm³/秒であった。

【0197】

この造粒物を押出機を用いて、280℃、滞留時間 2 分で熔融し、含フッ素共重合体のペレットを作成した。(以下、当該ペレットを「IAN 重合単位含有含フッ素共重合体 (B-1)」又は単に「(B-1)」と称する。)

【0198】

[合成例 10]

[(B-2) CAN 重合単位含有含フッ素共重合体の製造]

重合前に、HPFH 97.6 kg、AK225cb 10.8 kg、IAN に換えて CAN 7.2 g を仕込み、重合中に、IAN に換えて CAN を仕込む以外は、合成例 9 と同様にして、当該 CAN 重合単位含有含フッ素共重合体の造粒物 8.2 kg を得た。重合時間は 7.4 時間であった。

【0199】

熔融 NMR 分析、フッ素含有量分析及び赤外吸収スペクトル分析の結果から、当該含フッ素共重合体の組成は、TFE に基づく重合単位/E に基づく重合単位/CAN に基づく重合単位/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ に基づく重合単位のモル比で 49.2/46.9/0.26/3.6 であった。また、融点は 233℃、

Q値は $65 \text{ mm}^3/\text{秒}$ であった。

【0200】

この造粒物を押出機を用いて、 280°C 、滞留時間2分で熔融し、含フッ素共重合体のペレットを作成した。（以下、当該ペレットを「CAN重合単位含有含フッ素共重合体（B-2）」又は単に「（B-2）」と称する。）

【0201】

〔合成例11〕

〔（B-3）導電性IAN重合単位含有含フッ素共重合体の製造〕

合成例9で合成した樹脂〔IAN重合単位含有含フッ素共重合体（B-1）〕100質量部及びカーボンブラック（電気化学工業社製）13質量部を同方向二軸押出機（東芝機械社製 TEM-48SS）に供給し、シリンダーの熔融ゾーンを 300°C 、滞留時間5分間にて混練した。

【0202】

吐出したストランドを水冷し、ペレタイザーでストランドを切断し、水分除去のために乾燥機で 120°C 、10時間乾燥し、ペレットを得た。（以下、当該ペレットを「導電性IAN重合単位含有含フッ素共重合体（B-3）」又は単に「（B-3）」と称する。）

【0203】

〔合成例12〕

〔（B-4）グラフトMAN変性含フッ素共重合体の製造〕

合成例9において、IANを仕込まないこと以外は、合成例9と同様の方法で重合し、 7.0 kg の含フッ素共重合体の造粒物を得た。

【0204】

熔融NMR分析、フッ素含有量分析及び赤外吸収スペクトル分析の結果から、当該含フッ素共重合体の組成は、TFEに基づく重合単位/Eに基づく重合単位/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ に基づく重合単位のマール比で $57.6/38.7/3.7$ であった。また、融点は 232°C 、Q値は $35 \text{ mm}^3/\text{秒}$ であった。

【0205】

この造粒物100質量部、無水マレイン酸（本実施例において「MAN」と称

することがある。) 1. 5質量部及びtert-ブチルヒドロパーオキシド0.2質量部を同方向二軸押出機に供給し、シリンダーの熔融ゾーン300℃、滞留時間5分間にて混練した。

【0206】

吐出したストランドを水冷し、ペレタイザーでストランドを切断し、水分除去のために乾燥機で120℃、10時間乾燥し、ペレットを得た。(以下、当該ペレットを「グラフトMAN変性含フッ素共重合体(B-4)」又は単に「(B-4)」と称する。)

【0207】

[合成例13]

[(B-5) 導電性グラフトMAN変性含フッ素共重合体の製造]

合成例14において、(B-4)を製造するために用いた含フッ素共重合体の造粒物100質量部、無水マレイン酸1.5質量部、tert-ブチルヒドロパーオキシド0.2質量部及びカーボンブラック13質量部を同方向二軸押出機に供給し、シリンダーの熔融ゾーン300℃、滞留時間5分間にて混練した。

【0208】

吐出したストランドを水冷し、ペレタイザーでストランドを切断し、水分乾燥のために乾燥機で120℃、10時間乾燥し、ペレットを得た。(以下、当該ペレットを「導電性グラフトMAN変性含フッ素共重合体(B-5)」又は単に「(B-5)」と称する。)

【0209】

[合成例14]

[(B-6) 含フッ素共重合体混合物(ブレンド)の製造]

(B-1)を製造するために用いた含フッ素共重合体の造粒物20質量部及び(B-4)を製造するために用いた含フッ素共重合体の造粒物80質量部を混合し、押出機を用いて、280℃、滞留時間2分で熔融し、含フッ素共重合体のペレットを作成した。(以下、このペレットを「含フッ素共重合体混合物(B-6)」又は単に「(B-6)」と称する。)

【0210】

〔合成例 15〕

〔(B-7) 導電性含フッ素共重合体混合物 (ブレンド) の製造 〕

(B-1) を製造するために用いた含フッ素共重合体の造粒物 20 質量部、(B-4) を製造するために用いた含フッ素共重合体の造粒物 80 質量部、及びカーボンブラック 13 質量部を混合し、同方向二軸押出機に供給し、シリンダーの熔融ゾーン 300℃、滞留時間 5 分間にて混練した。

【0211】

吐出したストランドを水冷し、ペレタイザーでストランドを切断し、水分除去のため乾燥機で 120℃、10 時間乾燥した。(以下、当該ペレットを「導電性含フッ素共重合体混合物 (B-7)」又は単に「(B-7)」と称する。)

【0212】

(3) 以下の実施例 1～9 及び比較例 1～6 において、上記で得たポリアミド系樹脂及び含フッ素共重合体を主として使用して共押出によりホースを成形した。

【0213】

〔実施例 1〕

上記に示すポリアミド-12 樹脂組成物 (A-1)、IAN 重合単位含有含フッ素共重合体 (B-1) とを使用して、Plabor 製 2 層ホース成形機にて、(A-1) を押出温度 250℃、(B-1) を押出温度 290℃にて別々に熔融させ、吐出された熔融樹脂をアダプターによって合流させ、積層管状体に成形した。

【0214】

引き続き、寸法制御するサイジングダイにより冷却し、引き取りを行い、(A-1) からなる (II) 層 (外層)、(B-1) からなる (I) 層 (内層) としたとき、表 1 に示した層構成であり、その厚みが $(II) / (I) = 0.75 / 0.25 \text{ mm}$ で、内径 6 mm、外径 8 mm の積層ホースを得た。当該積層ホースの物性測定結果を表 1 に示す。

【0215】

なお、表中、層間接着強度が「剥離不可」とあるのは、すでに述べたように、外層と内層を剥離して上記のテストピースを作成することが不可能なほど、層間

が強固に接着していること、すなわち、層間接着強度が極めて良好なことを示す。

【0216】

このように、本発明の積層ホースは、初期ばかりでなく、燃料浸漬1000時間後においても、層間接着強度は依然として「剥離不可」であり、層間接着強度の燃料耐性が非常に優れていることが明らかである。

【0217】

〔実施例2〕

実施例1における(I)層(内層)のIAN重合単位含有含フッ素共重合体(B-1)をCAN重合単位含有含フッ素共重合体(B-2)に代えたほかは、実施例1と同様の方法にて、表1に示す層構成〔(II)/(I)〕の積層ホースを得た。当該積層ホースの物性測定結果を表1に示す。

【0218】

〔実施例3〕

実施例1における(I)層(内層)のIAN重合単位含有含フッ素共重合体(B-1)を導電性IAN重合単位含有含フッ素共重合体(B-3)に代えたほかは、実施例1と同様の方法にて、表1に示す層構成〔(II)/(I)〕の積層ホースを得た。当該積層ホースの物性測定結果を表1に示す。また、当該積層ホースの導電性をSAE J2260に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega/\text{square}$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

【0219】

〔実施例4〕

実施例1における(II)層(外層)のポリアミド-12樹脂組成物(A-1)をポリアミド-12樹脂組成物(A-2)に代えたほかは、実施例1と同様の方法にて、表1に示す層構成〔(II)/(I)〕の積層ホースを得た。当該積層ホースの物性測定結果を表1に示す。

【0220】

〔実施例5〕

実施例1における(II)層(外層)のポリアミド-12樹脂組成物12(A

ー 1) をポリアミドー 1 2 樹脂組成物 (A-3) に代えたほかは、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成 [(I I) / (I)] の積層ホースを得た。当該積層ホースの物性測定結果を表 1 に示す。

【0221】

〔実施例 6〕

実施例 1 における (I I) 層 (外層) のポリアミドー 1 2 樹脂組成物 1 2 (A-1) をポリアミドー 1 2 (PA-1) に代えたほかは、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成 [(I I) / (I)] の積層ホースを得た。当該積層ホースの物性測定結果を表 1 に示す。

【0222】

〔実施例 7〕

実施例 1 における (I I) 層 (外層) のポリアミドー 1 2 樹脂組成物 1 2 (A-1) をポリアミドー 1 2 樹脂組成物 (A-4) に代えたほかは、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成 [(I I) / (I)] の積層ホースを得た。当該積層ホースの物性測定結果を表 1 に示す。

【0223】

〔実施例 8〕

上記に示すポリアミドー 1 2 (A-1)、IAN 重合単位含有含フッ素共重合体 (B-1)、導電性 IAN 重合単位含有含フッ素共重合体 (B-3) とを使用して、P l a b o r 製 3 層ホース成形機にて、(A-1) を押出温度 250℃、(B-1) を押出温度 290℃、(B-3) を押出温度 310℃にて別々に熔融させ、吐出された熔融樹脂をアダプターによって合流させ、積層管状体に成形した。

【0224】

引き続き、寸法制御するサイジングダイにより冷却し、引き取りを行い、表 1 に示したような、(A-1) からなる (I I) 層 (外層)、(B-1) からなる (I) 層 (中間層 (内層))、(B-3) からなる (I') 層 (最内層) のごとき層構成であり、その厚みが、 $(I I) / (I) / (I') = 0.75 / 0.1 / 0.15 \text{ mm}$ であって、内径 6 mm、外径 8 mm の積層ホースを得た。当該積

層ホースの物性測定結果を表1に示す。

【0225】

また、当該積層ホースの導電性をSAE J2260に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega/\text{square}$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

【0226】

〔実施例9〕

上記に示すポリアミド-12樹脂組成物(A-5)、(PA-1)ポリアミド-12、IAN重合単位含有含フッ素共重合体(B-1)を使用して、Plabor製3層ホース成形機にて、(A-5)及び(PA-1)を押出温度250℃で、(B-1)を押出温度290℃にて、別々に熔融させ、吐出された熔融樹脂をアダプターによって合流させ、積層管状体に成形した。

【0227】

引き続き、寸法制御するサイジングダイにより冷却して、引き取りを行い、(A-5)からなる(II')層(最外層)、(PA-1)からなる(II)層(中間層(外層))、(B-1)(I)層(内層)としたとき、表1に示した層構成[(II')/(II)/(I)]であり、その厚みが、(II')/(II)/(I)=0.65/0.1/0.25mmであって、内径6mm、外径8mmである積層ホースを得た。当該積層ホースの物性測定結果を表1に示す。

【0228】

〔実施例10〕

実施例9において、(PA-1)ポリアミド-12を(PA-2)に代えたほかは、実施例9と同様の方法にて、表1に示す層構成[(II')/(II)/(I)]の積層ホースを得た。当該積層ホースの物性測定結果を表1に示す。

【0229】

〔比較例1〕

実施例1において、ポリアミド-12樹脂組成物(A-1)を(A-5)に代えたほかは、実施例1と同様の方法にて、表1に示す層構成[(II')/(I)]の積層ホースを得た。当該積層ホースの物性測定結果を表1に示す。

【0230】

〔比較例2〕

比較例1において、IAN重合単位含有含フッ素共重合体(B-1)をグラフトMAN変性含フッ素共重合体(B-4)に代えたほかは、比較例1と同様の方法にて、表1に示す層構成〔(II')/(I')〕の積層ホースを得た。当該積層ホースの物性測定結果を表1に示す。

【0231】

〔比較例3〕

実施例1において、IAN重合単位含有含フッ素共重合体(B-1)をグラフトMAN変性フッ素共重合体(B-4)に代えたほかは、実施例1と同様の方法にて、表1に示す層構成〔(II)/(I')〕の積層ホースを得た。当該積層ホースの物性測定結果を表1に示す。

【0232】

〔比較例4〕

実施例1において、IAN重合単位含有含フッ素重合体(B-1)を導電性グラフトMAN変性含フッ素共重合体(B-5)に代えたほかは、実施例1と同様の方法にて、表1に示す層構成〔(II)/(I')〕の積層ホースを得た。当該積層ホースの物性測定結果を表1に示す。なお、当該積層ホースの導電性をSAE J2260に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega/\text{square}$ 以下であり、静電気除去性能は優れていることを確認した。

【0233】

〔比較例5〕

実施例8において、ポリアミド-12樹脂組成物(A-1)を(A-5)に、また、導電性IAN重合単位含有含フッ素共重合体(B-3)を導電性グラフトMAN変性含フッ素共重合体(B-5)に、それぞれ代えたほかは、実施例8と同様の方法にて、表1に示す層構成〔(II')/(I)/(I')〕の積層ホースを得た。当該積層ホースの物性測定結果を表1に示す。また、当該積層ホースの導電性をSAE J2260に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega/\text{square}$ 以下であり、静電気除去性能は優れていることを確認した。

【0234】

〔比較例6〕

実施例1において、IAN重合単位含有含フッ素共重合体(B-1)を用いなくとも、実施例1と同様の方法にて、表1に示すホースを得た。当該積層ホースの物性測定結果を表1に示す。

【0235】

〔実施例11〕

実施例1において、IAN重合単位含有含フッ素共重合体(B-1)を含むフッ素共重合体混合物(B-6)に代えたほかは、実施例1と同様の方法にて、表1に示す層構成〔(II)/(I)〕の積層ホースを得た。当該積層ホースの物性測定結果を表1に示す。

【0236】

〔実施例12〕

実施例1において、IAN重合単位含有含フッ素共重合体(B-1)を導電性含フッ素共重合体混合物(B-7)に代えたほかは、実施例1と同様の方法にて、表1に示す層構成〔(II)/(I)〕の積層ホースを得た。当該積層ホースの物性測定結果を表1に示す。また、当該積層ホースの導電性をSAE J2260に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega/\text{square}$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

【0237】

【表1】

	外層(D)(μ m)		中間層(D)(μ m)		内層(D)(μ m)		低温耐衝撃性 (破断本数/ 試験本数)	燃料透過係数 ($\text{CE}_{10,60^\circ\text{C}}$) ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$)	層間接着強度 (N/cm)	
	種類	厚み [mm]	種類	厚み [mm]	種類	厚み [mm]			初期	燃料浸漬1000h後
実施例1	A-1	0.75	-	-	B-1	0.25	0/10	9.5	剝離不可	剝離不可
実施例2	A-1	0.75	-	-	B-2	0.25	0/10	9.5	剝離不可	剝離不可
実施例3	A-1	0.75	-	-	B-3	0.25	0/10	8	剝離不可	剝離不可
実施例4	A-2	0.75	-	-	B-1	0.25	0/10	9.5	剝離不可	剝離不可
実施例5	A-3	0.75	-	-	B-1	0.25	0/10	9.5	剝離不可	剝離不可
実施例6	PA-1	0.75	-	-	B-1	0.25	0/10	9.0	剝離不可	剝離不可
実施例7	A-4	0.75	-	-	B-1	0.25	0/10	9.5	剝離不可	剝離不可
実施例8	A-1	0.75	B-1	0.1	B-3	0.15	0/10	9	剝離不可	剝離不可
実施例9	A-5	0.65	PA-1	0.1	B-1	0.25	0/10	9	剝離不可	剝離不可
実施例10	A-5	0.65	PA-2	0.1	B-1	0.25	0/10	9	剝離不可	剝離不可
比較例1	A-5	0.75	-	-	B-1	0.25	0/10	10	剝離不可	29
比較例2	A-5	0.75	-	-	B-4	0.25	0/10	10	40	12
比較例3	A-1	0.75	-	-	B-4	0.25	0/10	10	45	15
比較例4	A-1	0.75	-	-	B-5	0.25	0/10	9	48	17
比較例5	A-5	0.75	B-1	0.1	B-5	0.15	0/10	9	剝離不可	31
比較例6	A-1	1	-	-	-	-	0/10	80	-	-
実施例11	A-1	0.75	-	-	B-6	0.25	0/10	6	剝離不可	剝離不可
実施例12	A-1	0.75	-	-	B-7	0.25	0/10	5	剝離不可	剝離不可

(注)

- B-1 :本発明のETFE(TFE/E/IAN)/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 共重合体)
 B-2 :本発明のETFE(TFE/E/CAN)/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 共重合体)
 B-3 :本発明の導電性ETFE(TFE/E/IAN/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 共重合体)
 B-4 :本発明の範囲外のETFE
 B-5 :本発明の範囲外の導電性ETFE
 B-6 :本発明のETFE(TFE/E/IAN/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 共重合体とTFE/E/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 共重合体との混合物)
 B-7 :本発明の導電性ETFE(TFE/E/IAN/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 共重合体とTFE/E/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 共重合体との混合物)

【0238】

【発明の効果】

本発明の積層ホースは、表1に示すように、層間の接着強度に優れ、特に、燃料浸漬後1000時間経過後も層間接着強度の低下がなく、長期に亘って優れた

層間接着強度の燃料耐性がある。また、燃料バリア性にも優れており、さらに低温耐衝撃性も高く、積層ホースとして好適に使用できる。

【0239】

また、本発明において、内層を形成する含フッ素共重合体は、従来のごとく重合工程に引き続きグラフト工程を行うことなく、重合工程のみにより層間接着強度の燃料耐性向上のために必要な官能基を導入することができるという利点がある。

【0240】

一方、本発明において、外層を形成するポリアミド系樹脂は、特定の末端基濃度の条件を満たすため、官能基を有する含フッ素共重合体との初期接着性に優れるのみならず、燃料浸漬時においても、かかる層間接着強度向上効果を喪失することがなく、長期に亘って維持することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 層間の接着強度が高く、長期に亘って優れた層間接着強度の燃料耐性を示す積層ホースを提供する。

【解決手段】 内層を構成する含フッ素共重合体は、TFEに基づく重合単位（a）、エチレンに基づく重合単位（b）及び無水イタコン酸等に基づく重合単位（c）を特定のモル比で含有する含フッ素共重合体であり、外層を構成するポリアミド系樹脂は、（末端アミノ基濃度）／（末端カルボキシル基濃度）＞1の条件を満たす特定のポリアミドであるような積層ホースとする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 5 5 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 0 4 4]

- | | |
|----------|-------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 9 月 6 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号 |
| 氏 名 | 旭硝子株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 1 9 9 9 年 1 2 月 1 4 日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 |
| 氏 名 | 旭硝子株式会社 |